

Fig. 1. Stereodrawing of {Ti|N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>||(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO|}<sub>2</sub>. The hydrogen atoms have been assigned arbitrary radii.

No other structures containing a (2,2',2''-nitriloethanolato)titanium(IV) moiety have been reported. Titanium complexes with nitrilotriacetate, a similar tetradentate with a central nitrogen atom and three oxygen atoms, have much longer Ti-O(non-bridging) bonds, 1.96-2.08 Å (Wieghardt, Quilitzsch, Weiss & Nuber, 1980; Schwarzenbach & Girgis, 1975); the ethanolate group,  $-CH_2CH_2O^-$ , clearly forms a stronger bond because the negative charge on the oxygen atom is not diluted by resonance as it is within the acetate group,  $-CH_2COO^-$ . The higher charge density placed on the Ti atom by the ethanolate groups produces a longer Ti-N bond in the present structure than in the

nitrilotriacetate complexes: 2.33 Å compared with a range of 2.27-2.31 Å.

The large difference in the Ti–O(non-bridging) and Ti–N bond lengths, 1.87 vs 2.33 Å, in the (nitrilotriethanolato)titanium moiety does not seem unusual when compared with similar bonds in nitrilotriethanolate complexes of other metals.  $Ge(C_2H_5)$ -[N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Atovmyan, Bleidelis, Kemme & Shibaeva, 1970) and Si(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Turley & Boer, 1968), for example, have bond lengths with even larger *M*–O and *M*–N differences: Ge–O, 1.75, Ge–N, 2.24; and Si–O, 1.66; Si–N, 2.19 Å.

#### References

- ATOVMYAN, L. O., BLEIDELIS, Y. Y., KEMME, A. A. & SHIBAEVA, R. P. (1970). J. Struct. Chem. (USSR), 11, 295–298.
- FRENZ, B. A.(1978). In Computing in Crystallography, edited by H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–67. Delft Univ. Press.
- NUGENT, W. A. & HARLOW, R. L. (1979). Inorg. Chem. 18, 2030-2032.
- OLMSTEAD, M. M., POWER, P. P. & VIGGIANO, M. (1983). J. Am. Chem. Soc. 105, 2927–2928.
- SCHWARZENBACH, D. & GIRGIS, K. (1975). Helv. Chim. Acta, 58, 2391-2398.
- TURLEY, J. W. & BOER, E. P. (1968). J. Am. Chem. Soc. 90. 4026-4030.
- WIEGHARDT, J., QUILITZSCH, V., WEISS, J. & NUBER, B. (1980). Inorg. Chem. 19, 2514-2519.

Acta Cryst. (1983). C39, 1346-1349

# Structures Cristallines du [2.2.2]Paracyclophane (I) (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>) et de son Complexe avec le Perchlorate d'Argent (II) (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>.AgClO<sub>4</sub>)

### PAR CLAUDINE COHEN-ADDAD

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Boîte Postale n° 68, 38402 Saint-Martin d'Hères CEDEX, France

## ET PAUL BARET, PIERRE CHAUTEMPS ET JEAN-LOUIS PIERRE

Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Boîte Postale nº 68, 38402 Saint-Martin d'Hères CEDEX, France

(Reçu le 16 septembre 1982, accepté le 14 juin 1983)

Abstract. (I):  $M_r = 312.45$ , Cc, a = 18.700 (8), b = 6.332 (6), c = 18.456 (8) Å,  $\beta = 123.9$  (1)°, V = 1813.9 Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.14$  Mg m<sup>-3</sup>, Cu Ka,  $\lambda = 1.5418$  Å,  $\mu = 0.487$  mm<sup>-1</sup>, T = 153 K, F(000) = 672; (II):  $M_r = 519.77$ ,  $P2_12_12_1$ , a = 11.507 (7), b = 18.069 (8), c = 10.435 (7) Å, V = 2169.6 Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.59$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo Ka,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 1.058$  mm<sup>-1</sup>, T = 293 K, F(000) = 1056. The structures were refined to R values of 0.076 (I) and 0.062 (II) for 1245 and 1495 intensities respectively. In both cases, the conformations of the paracyclophane molecules are similar with respect to the orientation of the three aromatic rings around a threefold pseudo-axis of symmetry, the rings being parallel to that axis. In the complex, the Ag<sup>+</sup> ion lies on the three rings.

0108-2701/83/101346-04\$01.50

) © 1983 International Union of Crystallography

Introduction. Les cyclophanes présentent une cavité moléculaire susceptible de complexer des ions métalliques. Ainsi, l'insertion d'un atome de chrome dans la cavité de cyclophanes a été décrite (Elschenbroich, Möckel & Zenneck, 1978; Blank, Haenel, Koray, Weidenhammer & Ziegler, 1980) respectivement dans le cas du [2.2]paracyclophane et du [3.3]paracyclophane pour lesquels les deux cycles benzéniques sont situés dans des plans parallèles.

Dans le cas du [2.2.2]paracyclophane\* (I) (Tabushi, Yamada, Oshida & Oda, 1971), l'étude en solution de la formation d'un complexe de coordination entre (I) et l'ion Ag<sup>+</sup> a été entreprise par certains d'entre nous (Pierre, Baret, Chautemps & Armand, 1981).

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la complexation ont été déterminés par résonance magnétique nucléaire: la constante de stabilité du complexe de (I) avec Ag<sup>+</sup> est environ 100 fois plus élevée que celle observée avec l'analogue linéaire, le p-bis(p-tolyl-2 éthyl)benzène (Il) dont la formule est représentée ci-dessous.



Cette augmentation de stabilité du complexe a été confirmée par voltampérométrie. Un effet de cavité pourrait justifier cette valeur élevée dans le complexe ainsi formé.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier à l'état solide la géométrie de ces molécules afin de vérifier notamment si l'ion Ag<sup>+</sup> se situe bien à l'intérieur de la cavité.

**Partie expérimentale.** Composé (I): cristal de  $0.3 \times$  $0.35 \times 0.35$  mm obtenu par évaporation à 277 K d'une solution dans le chloroforme. Composé (II): cristal de  $0.3 \times 0.5 \times 0.55$  mm obtenu par évaporation à 293 K d'une solution dans le tétrahydrofuranne. Mesures sur diffractomètre Siemens, Cu Ka pour (I) et Mo Ka pour (II), sans monochromateur, méthode des cinq points (Troughton, 1969) avec balayage  $\theta$ -scan, correction de Lorentz-polarization effectuée, absorption négligée. Les paramètres réticulaires affinés à l'aide de neuf réflexions pour (I) (13 pour II). Dans le cas de (I) mesures à 293 et à 153 K, le système cryogénique étant

constitué d'une canne à jet d'azote sur le cristal. Nombre d'observations correspondant au critère  $I \ge 3\sigma(I)$ : 1245 réflexions (2930 mesurées), sin  $\theta/$  $\lambda \leq 0.58 \text{ Å}^{-1}$  (*hkl*, *hkl*) pour (I), 1495 réflexions (1626) mesurées), sin  $\theta/\lambda \le 0.67 \text{ Å}^{-1}$  (*hkl*) pour (II). Réflexions témoins: 204, 314, 312 pour (I) (variation 3%); 610, 533, 551 pour (II) (variation 5%). Méthode directe de multisolution (Germain, Main & Woolfson, 1971). Affinement par moindres carrés minimisant  $\sum w(F_{0}-F_{c})$ (Busing & Levy, 1962). Les atomes non hydrogènes ont été affectés de facteurs de température anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été associés en des positions calculées aux atomes qui les portent et affectés de leur facteur de température isotrope équivalent  $B_{\acute{eq}}$ . Une loi

## Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times$ 10<sup>4</sup>) avec écarts types entre parenthèses

$$B_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{\frac{1}{3}}$$

	x	у	Z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Composé (1)				
C(1)	4198	-1389 (14)	8110	4.1
C(2)	4254 (7)	641 (11)	7905 (6)	3.9
C(3)	5042 (7)	1597 (13)	8262 (6)	4,4
C(4)	5793 (7)	577 (22)	8828 (7)	5.2
C(5)	5751 (8)	-1454 (23)	9043 (7)	6.4
C(6)	4967 (9)	-2428(14)	8698 (7)	5.1
C(7)	6681 (9)	1488 (32)	9199 (10)	8.1
C(8)	7038 (10)	1647 (26)	8781 (8)	8.1
C(9)	6656 (6)	504 (16)	7899 (7)	4.4
C(10)	6902 (7)	-1527 (17)	7918 (8)	5.6
C(11)	6557 (7)	-2604(13)	7155 (9)	4.8
C(12)	5935 (7)	-1713(12)	6339 (7)	37
C(13)	5715 (6)	393 (11)	6357 (6)	3.7
C(14)	6074 (6)	1419 (12)	7129 (7)	41
C(15)	5505 (9)	-2997(20)	5513 (8)	5.8
C(16)	4583 (9)	-2923(26)	4976 (7)	6.4
C(17)	4087 (7)	-2938(14)	5390 (6)	3.9
C(18)	3635 (7)	-1207(11)	5340 (6)	4.0
C(19)	3215 (6)	-1092(13)	5756 (6)	4.0
C(20)	3233 (6)	-2746(15)	6245 (6)	4.0
C(21)	3695 (7)	-4550 (13)	6297 (6)	4,0
C(21)	4109 (6)	-4630(12)	5860 (6)	4,3
C(22)	2818 (8)	-2507(25)	6773 (9)	4.2
C(24)	3347 (9)	-2513 (19)	7687 (9)	6.1
0(24)	5541(5)	2010 (17)	1001 (7)	0,1
Composé (II)				
C(1)	6739 (16)	180 (10)	337 (19)	3,7
C(2)	6989 (17)	978 (11)	541 (22)	4,6
C(3)	6471 (15)	1473 (9)	-207 (21)	3,4
C(4)	5710(15)	1290 (10)	- 1175 (17)	3.7
C(5)	5484 (14)	550 (8)	-1367 (16)	2,5
C(6)	5993 (17)	5(11)	-610(20)	4.6
C(7)	5142 (19)	1893 (9)	-1985 (18)	4,4
C(8)	4578 (20)	2503 (9)	-1173 (21)	4.8
C(9)	3772 (18)	2162 (10)	-169(22)	4.4
C(10)	2907 (16)	1664 (11)	-475 (19)	3.9
C(11)	2228 (16)	1315 (10)	512 (19)	3.8
C(12)	2411 (14)	1498 (8)	1823 (18)	3.0
C(13)	3267 (17)	2013 (10)	2068 (23)	4.1
C(14)	3955 (17)	2326 (10)	1131 (21)	4.3
C(15)	1652 (18)	1103 (11)	2783 (21)	5.2
C(16)	2432 (20)	740 (9)	3885 (21)	4.2
C(17)	3437 (20)	321 (14)	3402 (18)	4.4
C(18)	4527 (20)	485 (10)	3819(17)	4.2
C(19)	5514 (22)	97 (13)	3358 (22)	57
C(20)	5362 (22)	-493(10)	2463 (17)	4.4
C(21)	4202 (19)	-658 (8)	2069 (22)	3.8
C(22)	3252 (20)	-269(9)	2491 (17)	44
C(23)	6365 (18)	-916(12)	1856 (26)	4 9
C(24)	7259 (15)	-410(10)	1223 (20)	3.6
CL	6978 (5)	2247 (3)	3985 (5)	4.5
Ap	5255 (1)	1284 (1)	1944 (1)	4,5
0(1)	7728 (18)	2826 (13)	3982 (30)	10.6
O(2)	6195 (23)	2365 (10)	3038 (26)	3.0
O(3)	6633 (28)	2167 (16)	5203 (21)	12 3
O(4)	7580 (25)	1601 (8)	3583 (22)	0.5
~	(200 (20)	1001 (0)	5565 (22)	2.5

<sup>\*</sup> Formule chimique selon la nomenclature des Chemical Abstracts: tétracyclo[14.2.2.24,7.210,13]tétracosanonaène-4,6,10,12, 16,18,19,21,23.

de pondération approximativement linéaire est obtenue empiriquement par le tracé de la courbe  $w(F_o-F_c)^2$  en fonction de  $F_o$  (Rollett, 1965). Pour (I), une première étude à 293 K a mis en évidence d'importants facteurs d'agitation thermique des groupements méthylènes ( $B_{éq}$ de 9 à 10,8 Å<sup>2</sup>). Les mesures ont donc été reprises à 153 K afin de diminuer l'agitation thermique de ces groupements. Seuls ces derniers résultats sont indiqués ici. Dans le cas de (II), l'anion ClO<sup>-</sup><sub>4</sub> présente un désordre important au niveau des atomes d'oxygène ( $B_{éq}$  de 9,5 à 12,3 Å<sup>2</sup>). Les valeurs des indices résiduels sont: (I) à 153 K, 1245 réflexions,  $R_w = 0,090$ , R =0,076; (II) 1495 réflexions,  $R_w = 0,081$ , R = 0,062. Les facteurs de diffusion sont ceux des International Tables for X-ray Crystallography (1974).

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés au Tableau 1,\* et les distances et angles interatomiques au Tableau 2.

Dans les deux structures, les cycles benzéniques de la molécule de paracyclophane sont orientés de façon similaire autour d'un axe de pseudo-symétrie ternaire et



Fig. 1. Conformation du [2.2.2]paracyclophane: (a) projection de la molécule selon le plan P passant par les centres des trois cycles phényles; (b) projection selon le plan C(11)C(12)C(13).

parallèlement à cet axe. Ceci est mis en évidence par les angles égaux à 60° (dans la limite des erreurs) entre les plans moyens  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  définis par les trois cycles benzéniques et par les angles égaux à 90° entre ces plans et le plan P des barycentres de ces cycles.

Dans le cas de (I) (Fig. 1), le désordre des groupements méthylènes observé à la température ambiante subsiste à basse température ( $B_{éq}$  de 6 à 8 Å<sup>2</sup>). La position moyenne observée pourrait correspondre à un désordre entre deux positions symétriques par rapport au plan *P* comme le suggère l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique de ces atomes: le grand axe, dont la longueur vaut de 0,45 à 0,65 Å pour (I) [0,26 à 0,33 Å pour (II)], est approximativement perpendiculaire à ce plan (Fig. 1b).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), et angles de valence et de torsion (°)

$\begin{array}{c} C(1)-C(2)\\ C(1)-C(6)\\ C(2)-C(3)\\ C(3)-C(4)\\ C(4)-C(5)\\ C(5)-C(6)\\ C(4)-C(7)\\ C(7)-C(8)\\ C(8)-C(9)\\ C(9)-C(10) \end{array}$	(1) 1,36 (1) 1,39 (1) 1,37 (1) 1,36 (2) 1,36 (2) 1,36 (2) 1,37 (1) 1,51 (1) 1,51 (1) 1,27 (2) 1,54 (1) 1,35 (1)		(II) 1,48 (2) 1,35 (3) 1,33 (3) 1,38 (2) 1,38 (2) 1,38 (2) 1,53 (2) 1,53 (2) 1,53 (3) 1,53 (3) 1,38 (3)	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	C(9)-C C(10)- C(11)- C(12)- C(12)- C(12)- C(12)- C(15)- C(15)- C(17)- C(17)-	C(14) C(12) C(13) C(14) C(15) C(16) C(16) C(17) C(18) C(22)	(I 1.35 1.36 1.41 1.40 1.35 1.51 1.43 1.50 1.36 1.36	) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (2) (1) (1) (1)	(II) 1,40 (3) 1,44 (3) 1,42 (3) 1,38 (2) 1,38 (3) 1,51 (2) 1,60 (3) 1,47 (3) 1,36 (3) 1,44 (3)		C(18) C(19) C(20) C(21) C(20) C(23) C(23) C(24) C1-O(1 C1-O(2	C(19) C(20) C(21) C(22) C(23) C(24) C(24) C(1)	(I) 1,37 ( 1,37 ( 1,40 ( 1,40 ( 1,56 ( 1,40 ( 1,50 (	1) 1) 1) 1) 1) 2) 1)	(I 1,42 1,43 1,43 1,37 1,52 1,53 1,53 1,36 1,35	I) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (3) (2) (2)	C A A A A A A A	I–O(3) I–O(4) g–Cl g–C(2) g–C(3) g–C(13) g–C(14 g–C(15) g–C(15)	1. 3. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2	(II) 34 (2) 42 (2) 390 (5) 54 (2) 67 (2) 64 (2) 55 (2) 57 (2) 62 (2)
		(1)		(11)							(11)								(11)	
		(1)		(11)			<b>a</b> (a)	~	(1)		(11)		<b></b>	~		~	(I)		(11)	
C(2) - C(1) - C(1)	6) 1	17.2 (	(7)	117 (2)	)	C(10)-	-C(9)-	-C(14)	119,8 (8	)	118 (2)	)	C(18)-	-C(19	)-C(2)	(0)	121.1 (	() I	19 (2)	)
C(6) = C(1) = C(1)	24) 1	21.0 (	(9)	122 (2)	,	C(9) = 0	C(10)-	$-C(\Pi)$	119,3 (8	,	121 (2)	<u>,</u>	C(19)-	-C(20)	-C(2)	1)	117.0(	1) 1	10/2	
C(2) - C(1) - C(1)	24) 1	21,7 (	(8)	121 (2)	,	C(10) = C(10	-C(11	-C(12)	) 122,3 (8	)	120(2)	)	C(21)-	-C(20)	-C(2)	2)	122.7 (5	/) i 1) 1	74 (2)	)
C(1) - C(2) - C(2)	3) 1	20,7 (	(7)	119 (2	)	C(11)	-0(12	-C(13)	113,7(7)	,	110(2)	)	C(19)-	-C(20	-C(2)	(2)	120.1 (	7) I 7) I	24 (2)	)
C(2) = C(3) = C(3)	(4) 1	10 0 0	(0)	124 (2)	,	C(11)-	-C(12	-C(15)	) 121,3(9	,	127 (2)	, ``	C(20)-	-C(21	-C(2)	.2)	120.0 (	7) 1	18 (2)	)
C(3) - C(4) - C(4)	(5) 1	18.00	(8)	117(2	,	C(13)-	-0(12	-C(13)	122,7(9	2	127(2)	,	C(17)-	-0(22			120.0 (	() I	10 (2	2
C(3) - C(4) - C(4)	1) 1	24.1 (	(13)	120 (2	)	C(12)-	-C(13	-C(14)	) 120,1(/	)	124 (2)	)	C(20)-	-C(23)	)-C(2)	4)	1/9.4 (8	S) 1	13(2)	)
C(5) - C(4) - C(4)	7) 1	17.1 (	(12)	122 (2)	)	C(9)-0	C(14)-	-C(13)	122.5 (8	)	121 (2)	)	C(1) = 0	C(24)-	-C(23	)	117.1 (8	s) I	14 (1)	)
C(4) - C(5) - C(6)	6) 1	20.6 (	(9)	122 (2	)	C(12)-	-C(15	-C(16)	) 116,1(8	)	110(2)	)	O(1) - O(1) = O(1) - O(1) =	CI-0	(2)			1	07(2)	)
C(1) - C(6) - C(6)	) I	21.2(	(9)	121 (2	)	C(15)-	-C(16	) = C(1)	) 119.7 (8	2	114 (2)	)	O(2) -		(3)			1	21 (2)	)
C(4) = C(7) = C(7)	(8)	24.7 (	(10)	113 (2	)	C(16)-	-C(1)	-C(18)	120.1(9)	9	120 (2)	)	0(3) - (3)		4)				10(2)	)
C(7) = C(8) = C(8)	(9) 1	20.7 (	(10)	110 (1	)	C(10)-	-C(17	-C(22)	) 121,5 (9	)	119 (2)	,	O(1) = O(1)		(4)				09 (2	) \
C(8) - C(9) - C(9)	14) 1	11.10	(10)	119 (2	)	C(18) - C(18	-C(1)	) - C(22)	) 118,3(7	<u>,</u>	120 (2)	)	O(1) - O(1)		(3)			1		)
C(8) - C(9) - C(9)	(10) 1	22,4 (	(10)	123 (2	)	C(1)	-C(18	)-C(19	) 122,3 (7	)	121 (2,	)	O(2) -		(4)			1	04 (1	)
			(II)		(II)					m		(III)						(1)		(II)
c(x) = c(x) = c(x)	24) CC	2)	52 (	1) 1	24 (2)	CUID			C(7)	_ 27	(2)	-53 (2)		5)_C	(16)_(	<u>^()</u> .	n_cu	21 112	(1)	125 (2)
C(2) = C(1) = C(1)	(24) - C(2)	23	_124 (	1, 1	57 (3)	C(10	)(9	)-C(8)	-C(7)	-07	(1)	123 (2		5)-0	(16)(		n = C(1)	2) _64	(1)	-55 (2)
C(3) C(4) C(4)	71-0(2)	,	-124 (	2) –	-50 (2)	C(14		2)_C(1	5) - C(16)	120	(i)	129 (2		9-0	(20) = 0	C(2)	3) = C(2)	1) - 113	in .	-53 (3)
C(5) = C(4) = C(4)	(7)_C(8)		100 (	2) 1	129 (2)	C(13		2) = C(1)	5)-C(16)	_48		-51 (2		(1) = C	(20) = (20) =	C(2)	3) = C(2)	1) 67	iii -	123 (2)
C(4) = C(4) = C(4)	(1) - C(0)		- 12 (	3) _	-51 (2)	C(13		5) - C(1)	5 = C(10) 6) = C(17)	_40	(2)	_47 (2	) C(2)	0)_C	(23) = (23) =	C(2)	1) - C(1)	-, 02	(2)	-48(3)
	(0)-((9)		-12(	<i>,</i> , –	-21(2)	- C(12	-c(r	<i>JJJC</i> (1	$\overline{0} = \overline{0}(11)$		(4)	(2	, (4	.o, -c	(20)-(	C ( 2"		, .,	( - /	.0(5)

<sup>\*</sup> Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes, des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène et des plans moyens des molécules ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38661: 26 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.



Fig. 2. Conformation du [2.2.2]paracyclophane.AgClO<sub>4</sub>: (a) projection de la molécule selon le plan P passant par les centres des trois cycles phényles, (b) projection selon le plan C(17)C(18)C(22).

Ceci pourrait expliquer l'effet de raccourcissement observé sur la longueur C-C. Cependant des sections de Fourier-différence réalisées à partir de facteurs de structure calculés avec tous les atomes à l'exception des groupements méthylènes ne permettent pas de mettre en évidence ces deux positions. Les pics correspondant à ces groupements, très larges (0,6 Å pour une variation du maximum inférieur à 10%), ne sont pas dédoublés.

Dans (II) (Fig. 2) les groupements méthylènes ne présentent pas de désordre. Cette différence peut s'expliquer par l'existence de contacts intermoléculaires très différents dans les deux composés. Dans (I), les distances intermoléculaires les plus courtes sont observées entre les groupements méthylènes et les cycles benzéniques, chaque groupement méthylène étant placé en regard d'une liaison C-C d'un cycle. Les valeurs de 3,70 à 3,90 Å correspondent à de faibles interactions de van der Waals. Par contre, dans (II), les contacts les plus courts sont observés entre groupements méthylènes et anions ClO<sup>4</sup>, chaque atome de carbone ayant deux oxygènes proches voisins à des distances de 3,40 à 3,80 Å. Ceci pourrait tendre à stabiliser, dans ce cas, les groupements méthylènes.

Signalons que, dans les deux composés, le désordre observé – méthylènes dans (I), oxygènes de l'anion  $ClO_{4}^{-}$  dans (II) – diminue la précision des résultats. Ce phénomène est le plus important dans (II) qui n'a été étudié qu'à 293 K.

Dans (II), l'ion Ag<sup>+</sup>, situé sur l'axe de pseudosymétrie ternaire, ne se trouve pas à l'intérieur de la cavité définie par les trois cycles aromatiques, mais légèrement à l'extérieur, à 0,24 (1) Å du plan moyen défini par les atomes C(2)C(3)C(13)C(14)C(18)C(19). Les distances de l'ion Ag<sup>+</sup> aux six carbones mentionnés ci-dessus valent de 2,55 à 2,67 Å et celles de Ag<sup>+</sup> à O(2) et O(3) valent respectivement 2,51 (2) et 3,23 (3) Å.

Ces valeurs et cette disposition sont analogues à celles observées dans des complexes argent-arènes (*Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, 1975; Beverwijk, van der Kerk, Lensink & Noltes, 1970) où l'atome d'argent se situe au-dessus et entre deux carbones d'un cycle benzénique. Un tel arrangement 'dihapto' est en accord avec les symétries relatives des orbitales frontières du composé benzénique et de l'ion Ag<sup>+</sup> (Person & Mulliken, 1969; Foster, 1969; Fukuzumi & Kochi, 1981).

La constante de stabilité élevée de (II) pourrait correspondre à un effet coopératif des trois cycles benzéniques favorablement disposés pour un recouvrement maximum entre les orbitales frontières du complexant et de l'ion métallique.

D'autres composés sont en cours d'étude.

Tous nos remerciements vont à Madame le Professeur J. Lajzérowicz pour l'aide et les conseils qu'elle nous a apportés dans ce travail, et à G. d'Assenza pour son assistance technique.

Nous remercions le CNRS pour son aide financière (ATP 'Chimie Fine', 'Matériaux Originaux').

#### Références

- BEVERWIJK, C. D. M., VAN DER KERK, G. J. M., LENSINK, A. J. & NOLTES, J. G. (1970). Organomet. Chem. Rev. Sect. A, 5, 215-280.
- BLANK, N. E., HAENEL, M. W., KORAY, A. R., WEIDENHAMMER, K. & Ziegler, M. L. (1980). Acta Cryst. B36, 2054–2059.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). ORXFLS3. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ELSCHENBROICH, C., MÖCKEL, R. & ZENNECK, U. (1978). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 531-532.
- FOSTER, R. (1969). Organic Charge-Transfer Complexes. New York: Academic Press.
- FUKUZUMI, S. & KOCHI, J. K. (1981). J. Org. Chem. 46, 4116-4126.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368–376.
- Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie (1975). B5, Syst. Nr. 61, pp. 90-119. Weinheim: Verlag Chemie.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- PERSON, W. B. & MULLIKEN, R. S. (1969). Molecular Complexes. New York: Wiley-Interscience.
- PIERRE, J. L., BARET, P., CHAUTEMPS, P. & ARMAND, M. (1981). J. Am. Chem. Soc. 103, 2986–2988.
- ROLLETT, J. S. (1965). Computing Methods in Crystallography, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- TABUSHI, I., YAMADA, H., OSHIDA, Z. & ODA, R. (1971). Tetrahedron, 27, 4845-4853.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). PhD Thesis, Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London.